

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-295494

(P2003-295494A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 5
	3 7 4		3 7 4 2 H 0 6 8
	3 7 5		3 7 5
5/047		5/047	
5/147		5/147	

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-97008(P2002-97008)

(22) 出願日 平成14年3月29日 (2002. 3. 29)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 宮堀 透

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74) 代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

Fターム(参考) 2H005 AA06 AA08 AA15 AB06 CB07

CB13 DA03 DA07 EA05 EA10

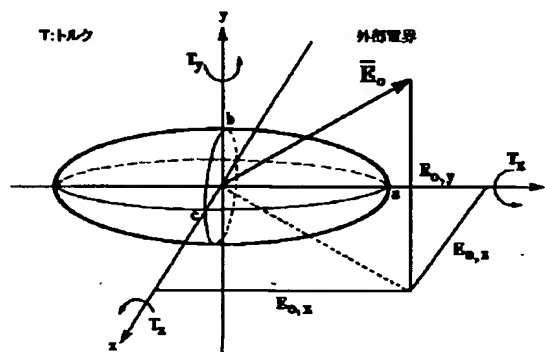
2H068 AA01 AA21 AA34 AA35 FC15

(54) 【発明の名称】 トナー及びそのトナーを使用する画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 静電潜像現像用トナーにおいて、楕円形トナーを用いることにより、現像時に球形トナーに比較して整列が容易であり、転写工程後に感光体上に残留したトナーを効率よくクリーニングすることができ、クリーニング不良等の画像不良が生じない画像形成装置を提供すること。

【解決手段】 少なくとも、像担持体に静電潜像を形成する手段と、像担持体上にトナー画像を形成する現像手段と、像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体、または記録材上に転写する手段を有する画像形成装置に使用するトナーにおいて、トナーが一本の長軸 a と二本の短軸 b 、 c を備える楕円体であることを特徴とするトナー。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、像担持体に静電潜像を形成する手段と、像担持体上にトナー画像を形成する現像手段と、像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体、または記録材上に転写する手段を有する画像形成装置に使用するトナーにおいて、トナーが一本の長軸aと二本の短軸b、cを備える楕円体であることを特徴とするトナー。

【請求項2】 請求項1における楕円体トナーにおいて、2つの短軸b、cが等しく、長軸aに垂直な断面の形状が円形である事を特徴とするトナー。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の楕円体トナーの長軸aの両端付近に荷電制御剤を多く配備し、楕円体トナーに電気的極性を強く付与したことを特徴とするトナー。

【請求項4】 請求項1から3のいずれか1項に記載のトナーが、一次粒子径の平均値が5nm～100nmである微粒子から成る外添剤によって外添処理を施されることを特徴とするトナー。

【請求項5】 請求項4の外添剤が、疎水化処理されたシリカ、チタン、アルミナ粉末のいずれかを少なくとも1種類を含有することを特徴とするトナー。

【請求項6】 前記楕円体トナーを重合法により作製したことを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項7】 請求項1から3のいずれか1項に記載の楕円体トナーの短軸が3 μ m～9 μ mとなるように調整したことを特徴とする請求項1から3項と6項のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項8】 請求項1から3項と6項、7項のいずれか1項に記載の楕円体トナーの長軸が、請求項7に記載された短軸の1～1.5倍となるように調整したことを特徴とするトナー。

【請求項9】 請求項1から3項と6項から8項のいずれか1項に記載のトナーが帯電された時、誘電分極によりqなる電荷を持ち長軸aの長さdとで構成される電気双極子モーメントpを持った有限粒子として現像、転写時に配備される電界中を運動させることを特徴とする画像形成装置。

【請求項10】 像担持体として、導電性支持体上に少なくとも有機材料の電荷発生層、電荷輸送層が形成され、あるいはさらに表面保護層が形成された有機感光体を用いる画像形成装置において、請求項1から8のいずれか1項に記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、乾式二成分あるいは一成分現像剤に用いるトナー及びそのトナーを使用する複写機、プリンター、ファクシミリ等の電子写真方式

の画像形成装置に関し、さらに詳しくは、特定の楕円体のトナーとそのトナーを使用する画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真方式の画像形成装置では多様な方法が知られており、一般的には像担持体表面を帯電させ、帯電させた像担持体を露光して静電潜像を形成する。次いで、静電潜像にトナーを現像し、像担持体上にトナー像を形成する。さらに、中間転写体を介して、または直接に像担持体上のトナー像を記録材上に転写し、この転写されたトナー像を加熱、加圧もしくはこれらの併用によって定着することにより、記録材上に画像が形成された記録物が得られる。なお、トナー像転写後の像担持体上に残ったトナーは、ブレード、ブラシ、ローラ等の既知の方法によりクリーニングされる。

【0003】 近年の電子写真技術の動向として、デジタル化、高画質化が要求されており、例えば解像度は1200dpi以上の高解像のものが検討されており、これを実現するために従来以上に高精細の画像形成方式が望まれている。静電潜像を可視化するトナーおよび現像剤に対しても、高精細画像を形成するために更なる小粒子化が検討され実現されつつある。また、画像のデジタル化に対応するために画像を形成するドットの再現性が要求されており、ドットを形成するトナーにも均一性が求められている。このため、従来主に用いられてきた機械的な粉碎方式によって作製された形状が不均一な粉碎トナーよりも熱気流、流動造粒法により粉碎トナーに球形処理を施したトナーや、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法などによるいわゆる重合トナーなどの球形トナーのほうが有利である。

【0004】 しかし、球形トナーの使用に当たっては、良好な画像が得られるものの、像担持体から中間転写体あるいは記録材料上にトナー像を転写した後、該像担持体に残留したトナーを除去するクリーニングにおいて、クリーニング不良による画像不良が発生しやすいという問題点があるなど、球形であるための欠陥が発生している。また、画像形成装置に係わる様々な設計等においては、トナー粒子を静電的には点電荷として取り扱って近似しており有限の大きさを考慮したトナーモデルを使用しない限り前述の高解像度化には対応が困難になっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は上記の問題点を解決するためになされたもので、楕円形トナーを用いることにより、現像時に球形トナーに比較して整列が容易であり、転写工程後に感光体上に残留したトナーを効率よくクリーニングすることができ、クリーニング不良等の画像不良が生じない画像形成装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記の課題を解決するために、請求項1記載の発明では、少なくとも、像担持体に静電潜像を形成する手段と、像担持体上にトナー画像を形成する現像手段と、像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体、または記録材上に転写する手段を有する画像形成装置に使用するトナーにおいて、トナーが一本の長軸aと二本の短軸b、cを備える楕円体であることを最も主要な特徴とする。

【0007】請求項2記載の発明では、請求項1における楕円体トナーにおいて、2つの短軸b、cが等しく、長軸aに垂直な断面の形状が円形である事を主要な特徴とする。

【0008】請求項3記載の発明では、請求項1又は2に記載の楕円体トナーの長軸aの両端付近に荷電制御剤を多く配備し、楕円体トナーに電気的極性を強く付与したことを主要な特徴とする。

【0009】請求項4記載の発明では、請求項1から3のいずれか1項に記載のトナーが、一次粒子径の平均値が5nm～100nmである微粒子から成る外添剤によって外添処理を施されることを主要な特徴とする。

【0010】請求項5記載の発明では、請求項4の外添剤が、疎水化処理されたシリカ、チタン、アルミナ粉末のいずれかを少なくとも1種類を含有することを主要な特徴とする。

【0011】請求項6記載の発明では、請求項1から3のいずれか1項に記載のトナーを重合法により作製したことを主要な特徴とする。

【0012】請求項7記載の発明では、請求項1から3のいずれか1項に記載の楕円体トナーの短軸が3μm～9μmとなるように調整したことを主要な特徴とする。

【0013】請求項8記載の発明では、請求項1から3項と6項、7項のいずれか1項に記載の楕円体トナーの長軸が、請求項7に記載された短軸の1～1.5倍となるように調整したことを主要な特徴とする。

【0014】請求項9記載の発明では、画像形成装置において、請求項1から3項と6項から8項のいずれか1項に記載のトナーが帯電された時、誘電分極によりqなる電荷を持ち長軸aの長さdとで構成される電気双極子モーメントpを持った有限粒子として現像、転写時に配備される電界中を運動させることを主要な特徴とする。

【0015】請求項10記載の発明では、像担持体として、導電性支持体上に少なくとも有機材料の電荷発生層、電荷輸送層が形成され、あるいはさらに表面保護層が形成された有機感光体を用いる画像形成装置において、請求項1から8のいずれか1項に記載のトナーを使用することを主要な特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。先ず、本発明の電界を利用したクリーニングローラを有する画像形成装置について、図面を参照し

て詳細に説明する。

【0017】本発明の画像形成装置は、感光体上に静電潜像を形成する潜像形成手段、該感光体上の潜像上にトナー像を形成する現像手段、形成されたトナー像を直接又は中間転写体を介して記録材上に転写する転写手段、記録材上のトナー像を定着する定着手段、転写されずに感光体上に残ったトナーを除去・回収するためのクリーニング手段を有する。

【0018】図5は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図である。図5において、静電潜像担持体である感光体ドラム21の周囲には、該感光体ドラム表面を帯電するための帯電装置22、一様帯電処理面に潜像を形成するためのレーザー光線となる露光23、感光体ドラム21表面の潜像に帯電トナーを付着することでトナー像を形成する現像装置24、形成された感光体ドラム21上のトナー像を記録紙へ転写するための転写装置28、記録紙上のトナーを定着する定着装置32、感光体ドラム21上の残留トナーを除去・回収するためのクリーニング装置36、感光体ドラム21上の残留電位を除去するための除電装置39が順に配設されている。

【0019】感光体ドラム21は帯電ローラ22によって表面を一様に帯電される。図5の例では、帯電ローラ22を用いて感光体ドラム21を帯電しているが、コロトロンやスコトロン等のコロナ帯電を用いても良い。帯電ローラを用いた帯電は、コロナ帯電を用いた場合よりもオゾン発量が少ない利点があるが、感光体と接触しているためトナーによってローラ表面が汚れるため、帯電ローラをクリーニングする機構が必要になる。

【0020】帯電した感光体ドラム21に画像情報に応じてレーザー光線23が照射され、静電潜像が形成される。感光体ドラム21上の帯電電位や露光部位を電位センサーで検出し、帯電条件や露光条件を制御することもできる。

【0021】次に、現像装置24によって、静電潜像が形成された感光体ドラム21上にトナー像が形成される。現像装置24では、現像剤がスクリュウ25によって攪拌・搬送され、現像スリーブ26に供給される。現像スリーブ26に供給される現像剤はドクターブレード27によって規制され、供給される現像剤量はドクターブレード27と現像スリーブ26との間隔であるドクターギャップによって制御される。ドクターギャップが小さすぎると、現像剤量が少なすぎて画像濃度不足になり、逆にドクターギャップが大きすぎると、現像剤量が過剰に供給されて感光体ドラム21上にキャリア付着が発生するという問題が生じる。

【0022】現像スリーブ26には、周表面に現像剤を穂立ちさせるように磁界を形成する磁石が備えられており、この磁石から発せられる法線方向磁力線に沿うように、現像剤が現像スリーブ26上にチェーン状に穂立ちされて磁気ブラシが形成される。

【0023】現像スリーブ26と感光体ドラム21は、一定の間隙（現像ギャップ）を挟んで近接するように配置されていて、双方の対向部分に現像領域が形成されている。現像スリーブ26は、アルミニウム、真鍮、ステンレス、導電性樹脂などの非磁性体を円筒形に形成しており、不図示の回転駆動機構によって回転されるようになっている。

【0024】磁気ブラシは、現像スリーブ26の回転によって現像領域に移送される。現像スリーブ26には不図示の現像用電源から現像電圧が印加され、磁気ブラシ上のトナーが現像スリーブ26と感光体ドラム21間に形成された現像電界によってキャリアから分離し、感光体ドラム21上の静電潜像上に現像される。なお、現像電圧には交流を重畳させても良い。なお、現像ギャップは、現像剤粒径の5〜30倍程度、現像剤粒径が50 μ mであれば0.5mm〜1.5mmに設定することが可能である。これより広くすると、望ましいとされる画像濃度がでにくくなる。また、ドクターギャップは、現像ギャップと同程度かやや大きくする必要がある。

【0025】感光体ドラム21のドラム径やドラム線速、現像スリーブ26のスリーブ径やスリーブ線速は、複写速度や装置の大きさ等の制約によって決まる。ドラム線速に対するスリーブ線速の比は、必要な画像濃度を得るために1.1以上にする必要がある。なお、現像後の位置にセンサを設置し、光学的反射率からトナー付着量を検出してプロセス条件を制御することもできる。

【0026】図5の例では、キャリアとトナーからなる磁気ブラシによって現像が行われる二成分現像方式を用いているが、本発明は二成分現像方式に限定されるものではなく、現像スリーブ上に形成したトナー薄層を電界で感光体上に現像する一成分現像方式を用いてもよい。

【0027】磁気ブラシを構成するキャリアには、鉄粉、フェライト粉、磁性粒子を分散した樹脂粒子等の磁性を有する粉体、及び電気特性を制御するために樹脂などで表面を被覆した磁性粉体が好ましく使用される。磁気ブラシを構成するキャリアとしては、感光体ドラム21表面へのダメージを軽減するために球形の粒子を用いるのが好ましく、平均粒径は150 μ m以下のものが好ましい。キャリアの平均粒径が大きすぎると最密状態に配置してあっても曲率半径が大きく、感光体ドラム21と接触していない面積が増え、トナー像のかけや抜けが発生する。逆に平均粒径があまり小さすぎると、交流電圧を印加する場合には、粒子が動きやすくなって粒子間の磁力を上回り、粒子が飛散してキャリア付着の原因となってしまう。

【0028】キャリアの平均粒径は、特に30 μ m以上、100 μ m以下であることが好ましい。さらに、キャリアの体積抵抗率が低すぎると、現像電圧の印加時にキャリアに電荷が注入され、感光体ドラム21へのキャリア付着を起こしたり、感光体の絶縁破壊を起こしたり

するため、体積抵抗率が10³ Ω cm以上のキャリアを使用する必要がある。

【0029】感光体ドラム21上に形成されたトナー像は、感光体ドラム21と転写ベルト29が接触する転写ニップに搬送される。同時に、不図示の給紙トレイから搬送された記録紙が転写ニップに進入する。転写ベルト29に接触するローラ30に、不図示の転写用電源によってトナーと逆極性の転写電圧が印加される。感光体ドラム21上に形成されたトナー像は、転写ベルト29と感光体ドラム21間に作用する転写電界によって記録紙へ転写される。図5の例では転写部材として転写ベルトの代わりに転写ローラを用いてもよいが、転写ベルトは転写ローラに比べて転写ニップを広くとれる利点がある。

【0030】図5の例では、転写ベルトを用いた転写方式を用いているが、紙の背面からトナーと逆極性のコロナチャージを与えて紙を帯電させて転写するコロナ転写方式を用いても良い。転写ベルトまたは転写ローラに転写電圧を印加する転写方式は、コロナ転写方式に比べて、紙の帯電が少ないため感光体からの分離が容易で、分離時のはく離放電による画像不良が生じない利点があるが、ベルトやローラがトナーで汚れやすくてクリーニング機構が必要となり、また前記したように画像の中抜けが発生しやすいという欠点もある。

【0031】転写の際に感光体ドラムに付着した記録紙は、分離爪31によって感光体ドラム21から分離される。未定着のトナー像が載った記録紙は、定着ローラ33と加圧ローラ34によって記録紙に一定の熱と圧力を加わり、トナーが記録紙上に定着される。なお、定着温度を一定に保つために、定着ローラ33には不図示のサーミスタが接触しており、定着ヒータ35の温度制御を行なっている。定着ローラを用いた定着方式は、熱効率が高く、安全性に優れ、小型化が可能で、低速から高速まで適用範囲が広い。

【0032】一方、転写されずに感光体ドラム21上に残留したトナーは、感光体ドラム21と逆方向に回転するクリーニングローラ37によって除去される。クリーニングローラ37には電源装置40によって電圧が印加され、残留したトナーが感光体ドラム21からクリーニングローラ37へ移動する向きに電界が形成される。電源装置40による印加電圧は、直流電圧だけでも良いし、交流電圧を追加しても良い。クリーニングローラ37に付着したトナーは、ブレード38によって除去され、トナー回収装置39に回収される。図5の例では、クリーニングローラ37が感光体ドラム21と逆方向に回転するが、同じ方向に回転するようにしても良い。また、図5の例ではクリーニングローラ37だけでクリーニングしているが、クリーニングブレードを併用することも可能である。残留トナーを除去された感光体ドラム21は除電ランプ41で初期化され、次の画像形成プ

ロセスに供される。

【0033】なお、図5の例は一つの感光体ドラムと一つの現像装置を用いた白黒画像形成装置だが、本発明は白黒画像形成装置には限定されず、一つの感光体ドラムと複数の現像装置、または複数の感光体ドラムと現像装置を用いたカラー画像形成装置にも適用できる。

【0034】このようにして構成され移動する画像形成装置にたいし、粉砕法による不定形トナー粒子や重合法による球形トナー粒子が用いられる。球形トナー粒子は不定形トナー粒子に比較して良好な画像を得られるが、前述の通りクリーニング生などに問題を残している。

【0035】本発明による楕円体トナーは、図3に示すような楕円体形状を特徴とする。長軸をa、それに直交する2つの短軸をそれぞれb、cとする。通常、電子写真においては、不定形であれ球形であれ、粒子の持つ電荷Qに対して粒子の大きさに係わらず点電荷として電界中で受ける力を

【数1】

$$\vec{F} = Q\vec{E}$$

としてきた。しかし、電子写真に高解像度、高画質が求められるにつれ、トナー粒子の物理的大きさや電荷分布の重要性が、現像や転写のプロセスで増してきた。つまり、粒子の電界内での飛翔方向、回転の有無等による平行電界内の異常飛翔（電界に沿わない飛翔）等により、転写時のトナー像の乱れによる画像の劣化や画像欠陥が発生したりする現象を解決する必要がでてきた。

【0036】今、図3に示すような誘電率 ϵ_2 、導電率 σ_2 を持つ楕円体トナー粒子を誘電率 ϵ_1 、導電率 σ_1 の媒質中の E_0 の均一電界に入れると、一般に楕円体内部の電界Eは E_0 と平行にはならない。トナー粒子は誘電体であるからこの双極子モーメントを計算すると

【数2】

20

$$\vec{p}_{eff} = \frac{4\pi abc}{3}(\epsilon_2 - \epsilon_1)\vec{E}$$

内部電界 \vec{E} の各成分は

$$E_x = \frac{E_{0x}}{1 + L_x \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1} \right)}$$

ここでは L_x は楕円積分で表される。

$$L_x = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)R_s}$$

$$R_s = \sqrt{(s+a^2)(s+b^2)(s+c^2)}$$

$$L_x + L_y + L_z = 1$$

$$1 + L_\alpha \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1} \right) > 0,$$

$$\alpha = x, y, z$$

つまり粒子の大きさabcとそれぞれの方向性が電界により誘起される双極子メント中に表現される。また、電界から受けるトルクは

【数3】

$$T^e_x = (p_{eff})_y E_{0,x} - (p_{eff})_z E_{0,y}$$

$$= \frac{4\pi abc}{3}(\epsilon_2 - \epsilon_1) [\vec{E}_y E_{0,z} - \vec{E}_z E_{0,y}]$$

$$= \frac{4\pi abc(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2 (L_z - L_y) E_{0,y} E_{0,z}}{3\epsilon_1 \left[1 + \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1} \right) L_y \right] \left[1 + \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1} \right) L_z \right]}$$

と計算され、点電荷では持ち得なかった回転トルクの項が求められる。こうして現像装置から必ずしも現像電界に平行ではない電気双極子モーメントを持つトナー粒子の現像領域での運動や転写装置における転写領域での運動が解析可能となる。

【0037】また、短軸bとcを等しくして、図4のような回転楕円体とすると、対称性から自由度を一つ減じることができて、電場に平行な成分をサフィックス//で、垂直な成分を⊥とすれば

【数4】

40

$$\vec{E}_0 = \vec{E}_n + \vec{E}_1$$

内部電場の各成分は

$$E_{\parallel} = \frac{E_n}{1 + \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1} \right) L_{\parallel}}$$

$$E_{\perp} = \frac{E_{\perp}}{1 + \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1} \right) L_{\perp}}$$

トルクは次のように求められることになり

$$\vec{T}^s = \vec{p}_n \times \vec{E}_1 + \vec{p}_1 \times \vec{E}_n$$

$$= \frac{4\pi ab^2}{3} \epsilon_1 E_n E_1 \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2}{[\epsilon_1 + (\epsilon_2 - \epsilon_1) L_{\parallel}][\epsilon_2 + \epsilon_1]}$$

ここで

$$L_{\parallel} = \frac{ab^2}{2} \int_0^{\infty} \frac{ds}{(s+a^2)^{3/2}(s+b^2)}$$

$$= \frac{b^2}{2a^2 e^3} \left[\ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 2e \right]$$

e は離心率で次のように表せる。

$$e = \sqrt{1 - b^2/a^2}$$

【0038】このようにして、トナー粒子の物理的寸法をトルク成分の中に表現し、より正確なトナー粒子の運動を記述することが可能となる。また、楕円体トナーを電気双極子と考えると、長軸方向を電場の方向と平行に整列するため、粒子間のクーロン反発力が少なく積層できる。こうして積層されたトナー粒子は長軸方向に色材成分が多く含有されるため、少ないトナー量で十分な画像濃度を得ることが可能となる。

【0039】また、トナー粒子を楕円体にするにより、クリーニング時に長軸方向と短軸方向では受ける力や、感光体との付着力に明らかな差が出てくる。除電された感光体上では、トナー粒子は現像時に受けたクーロン力が消失し、感光体表面と垂直であった長軸が平行となりクリーニングが球形トナー粒子に比較して容易になる。

【0040】本発明者らは、様々なトナーと感光体について、遠心分離法を用いて非静電的付着力を測定し、また電界を利用したクリーニングローラを有する画像形成装置を用いてクリーニング性能を調べた。まず、遠心分離法によるトナーと感光体間の付着力測定方法について説明する。トナーの付着力を測定する方法は、トナーの付着している物体からトナーを分離するのに必要な力を見積もる方法が一般的である。トナーを分離させる方法としては、遠心力、振動、衝撃、空気圧、電界、磁界等を用いた方法が知られている。この内、遠心力を利用し

た方法は定量化が容易で、かつ測定精度が高い。このため、本発明ではトナーと感光体間の付着力を測定する方法として、遠心分離法を用いた。

【0041】以下、遠心分離によるトナー付着力測定方法について説明する。斯かる方法として、IS&T NIP7th p. 200 (1991)などに記載されている方法が知られている。

【0042】図1、図2は、本発明に係るトナー付着力測定装置の測定セル、遠心分離装置の一例を示す図である。図1は、トナー付着力測定装置の測定セルの説明図である。図1において、測定セル1は、トナーを付着させた試料面2aを有する試料基板2と、試料基板2から分離したトナーを付着させる付着面3aを有する受け基板3と、試料基板2の試料面2aと受け基板3の付着面3aの間に設けられたスペーサ4から構成される。

【0043】図2は、遠心分離装置の一部断面図である。図2において、5は遠心分離装置であり、遠心分離装置5は、測定セル1を回転させるロータ6と、保持部材7を備えている。ロータ6は、自身の回転中心軸9に対して垂直な断面で穴形状であり保持部材7を設置する試料設置部8を有している。保持部材7は、棒状部7aと、棒状部7aに設けられ測定セル1を保持するセル保持部7b、測定セル1をセル保持部7bから押し出すための穴部7c、棒状部7aを試料設置部8に固定する設置固定部7dを備えている。セル保持部7bは、測定セル1を設置したときに、測定セル1の垂直方向がロータの回転中心軸9に垂直となるように構成される。

【0044】上記の装置を用いてトナーの非静電的付着力を測定する方法を説明する。まず、試料基板2上に直接感光体を形成するか、または感光体の一部を切り出して試料基板2上に接着剤で貼り付ける。次に、未帯電のトナーを、試料基板2上の感光体（試料面2a）上に付着させる。次に、図1のように、試料基板2、受け基板3及びスペーサ4を用いて測定セル1を構成する。測定セル1を、保持部材7をロータ6の試料設置部8に設置したときに、試料基板2が受け基板3とロータ6の回転中心軸9の間になるように、保持部材7のセル保持部7bに設置する。保持部材7を、測定セル1の垂直方向がロータの回転中心軸9に垂直となるように、ロータ6の試料設置部8に設置する。遠心分離装置5を稼働してロータ6を一定の回転数で回転させる。試料基板2に付着したトナーは回転数に応じた遠心力を受け、トナーの受ける遠心力がトナーと試料面2a間の付着力よりも大きい場合は、トナーが試料面2aから分離し、付着面3aに付着する。

【0045】トナーの受ける遠心力 F は、トナーの重量 m 、ロータの回転数 f (rpm)、ロータの中心軸から試料基板のトナー付着面までの距離 r を用いて、式

(2)より求められる。

11

$$F = m \times r \times (2\pi f / 60)^2$$

(2)

トナーの重量 m は、トナーの真比重 ρ 、円相当径 d を用いて、式(3)より求められる。

$$m = (\pi / 6) \times \rho \times d^3$$

(3)

式(1)と式(2)より、トナーの受ける遠心力 F は、※式(4)から求められる。

$$F = (\pi^3 / 5400) \times \rho \times d^3 \times r \times f^2$$

(4)

遠心分離終了後、保持部材7をロータ6の試料設置部8から取り出し、保持部材7のセル保持部7bから測定セル1を取り出す。受け基板3を交換し、測定セル1を保持部材7に設置し、保持部材7をロータ6に設置し、ロータ6を前回よりも高回転数で回転させる。トナーの受ける遠心力が前回よりも大きくなり、付着力の大きなトナーが、トナーが試料面2aから分離して付着面3aに付着する。遠心分離装置の設定回転数を低回転数から高回転数へ変えて同様の操作を実施することにより、各回転数で受ける遠心力と付着力の大小関係に応じて、試料面2a上のトナーが付着面3aに移動する。

【0046】全ての設定回転数について遠心分離を実施後、各回転数の受け基板3の付着面3aに付着したトナーの粒径を計測する。トナー粒径の測定は、光学顕微鏡で付着面3a上のトナーを観察し、CCDカメラを通して付着面の画像を画像処理装置に入力し、画像処理装置を用いて各トナーの粒径測定をおこなうことができる。ある回転数で分離したトナーの付着力は、トナーが分離した回転数における遠心力よりも小さく、分離する前の回転数における遠心力よりも大きいので、(4)式により両者の遠心力を計算しその平均値をトナーの付着力とした。

【0047】トナーと感光体間の非静電的付着力は、ファンデルワールス力、液架橋力等から構成されるが、これらの力はトナーと感光体の接触領域の幾何学的な構造に依存している。特に、感光体との接触領域におけるトナー表面の曲率半径の大きさは、非静電的付着力の大きさを左右する重要な要因である。外添剤によるトナー母粒子(外添剤を添加していないトナー粒子)表面の被覆はトナー表面の曲率半径を大きく変化させることができるので、非静電的付着力を制御する有効な手段となる。楕円体トナーの場合、長軸の両端つまり両極付近は短軸の周囲に比較して一般に小さな曲率半径を持つため、特に適している。この両極にも外添剤が配備され、非静電的付着力はさらに小さくなる。

【0048】次に、本発明の画像形成装置に用いられるトナーについて説明する。本発明に用いられるトナーとしては、トナーの構成材料である樹脂や着色剤などを混合攪拌後に熔融混練し、粉碎・分級して作製した粉碎トナー、また粉碎トナーを熱や機械的な力で球形化したトナーでも良いが、分散重合法、懸濁重合法、乳化重合法により作製されたものが好適である。

【0049】まず、本発明の分散重合トナーから説明する。本発明における樹脂粒子Aは親水性有機液体に、その親水性有機液体に溶解する高分子分散剤を加え、これ★50

12

★前に記親水性液体には溶解するが、生成する重合体は前記親水性液体にて懸濁されるか、あるいは殆ど溶解しない一種または二種以上のビニル単量体を加えて重合することにより製造される。

10 【0050】前記の種粒子の形成時及び種粒子の成長反応時に用いる単量体の希釈剤としての親水性有機液体としては、メチルアルコール、エチルアルコール、変性エチルアルコール、イソプロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、イソブチルアルコール、 t -ブチルアルコール、 s -ブチルアルコール、 t -アミルアルコール、3-ペンタノール、オクチルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、セロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテルアルコール類などが代表的なものとして挙げられる。

20 【0051】これらの有機液体は単独で、もしくは二種以上の混合物として用いることができる。なお、アルコール類及びエーテルアルコール類以外の有機液体と、上述のアルコール類及びエーテルアルコール類とを併用することで、有機液体が生成重合体粒子に対して溶解性をもたせない条件下で、有機液体のSP値を種々変化させて重合を行なうことにより、生成される粒子の大きさ、種粒子同士の合一及び新粒子の発生を抑制することが可能である。

30 【0052】この場合の併用する有機液体としては、ヘキサン、オクタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、トリクロルエチレン、テトラブロムエタンなどのハロゲン化炭化水素類、エチルエーテル、ジメチルグリコール、シリオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、メチラール、ジエチルアセタールなどのアセタール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、ギ酸ブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテートなどのエステル類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの酸類、ニトロプロベン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの硫黄、窒素含有有機化合物類、その他水も含まれる。また、重合開始時、重合途中、重合末期とそれぞれ混合溶媒の種類及び

造か成長粒子の製造かにより適宜選択されるが、特に重合体粒子同士の合一を主に立体的に防ぐ意味で、重合体粒子表面への親和性、吸着性が高く、しかも親水性有機液体への親和性、溶解性の高いものが選ばれる。また、立体的に粒子同士の反脱を高めるために、分子鎖がある程度の長さのもの、好ましくは分子量が1万以上のものが選ばれる。しかしあまり分子量が高いと、液粘度の上昇が著しく、操作性、攪拌性が悪くなり、生成重合体の粒子表面への析出確率のばらつきを与えるため注意を要する。また、先に挙げた高分子分散剤の単量体を一部、目的とする重合体粒子を構成する単量体に共存させておくことも安定化には効果がある。

【0055】さらに、これら高分子分散剤とともにコバルト、鉄、ニッケル、アルミニウム、銅、錫、鉛、マグネシウムなどの金属またはその合金（特に粒径1 μ m以下のものが好ましい）、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化珪素などの酸化物の無機化合物微粉体、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、燐酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジウム塩、アルキルイソキノリウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えば、アラニン型「例えばドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシン」などのアミノ酸型やベタイン型の両性界面活性剤を併用しても、生成重合体粒子の安定性及び粒径分布の改良をさらに高めることができる。

【0056】一般に、種粒子製造時の高分子分散剤の使用量は目的とする重合体粒子形成用の重合性単量体の種類によって異なるが、親水性有機液体に対し0.1重量%~10重量%、好ましくは1~5重量%である。高分子分散安定剤の濃度が低い場合には、生成する重合体粒子は比較的大粒径のものが得られ、濃度の高い場合には小粒径のものが得られるが、10重量%を越えて用いても小径化への効果は少ない。

【0057】また、前記のビニル単量体とは、親水性有機液体に溶解可能なものであり、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルエチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、

【0054】これらの高分子分散剤は、使用する親水性有懸液体、目的とする重合体粒子の種、及び種粒子の製 50

p-クロルスチレン、3, 4-ジクロルスチレンなどのスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチル脂肪酸モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸、もしくはメタクリル酸誘導体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類などからなる単独または相互の混合物及びこれらを50重量%以上含有し、これらと共重合し得る単量体との相互の混合物を意味する。

【0058】また、本発明における前記の重合体は、耐オフセット性を高めるために、重合性の二重結合を二個以上有するいわゆる架橋剤の存在下に重合させたものであっても良い。好ましく用いられる架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン及びそれらの誘導体である芳香族ジビニル化合物、その他エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートなどのジエチレン性カルボン酸エステル、N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなど全てのジビニル化合物、及び三個以上のビニル基を持つ化合物が挙げられ、これらは単独または混合物などで用いられる。

【0059】このように架橋された種粒子を用いて成長重合反応を引き続いて行った場合には、成長する重合体粒子の内部が架橋されたものとなる。また一方で、成長反応に用いるビニル単量体溶液に上記の架橋剤を含有させた場合には、粒子表面が硬化された重合体が得られる。また、平均分子量を調節する目的として、連鎖移動定数の大きな化合物を共存させて重合を行わせるものに、例えば、メルカプト基をもつ低分子化合物や四塩化炭素、四臭化炭素が挙げられる。

【0060】また、前記単量体の重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)な

どのアゾ系重合開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオクトエートなどの過酸化物系重合開始剤、過硫酸カリウムなどの過硫酸化物系重合開始剤、これにチオ硫酸ナトリウム、アミンなどを併用した系などが用いられる。重合開始剤濃度は、ビニル単量体100重量部に対して0.1~10重量部が望ましい。

【0061】種粒子を得るための重合条件は、重合体粒子の目標平均粒径、目標粒径分布に合わせて、親水性有機液体中の高分子分散剤、ビニル単量体の濃度、及び配合比が決定される。一般に、粒子の平均粒径を小さくしようとするならば、高分子分散剤の濃度を高く、また平均粒径を大きくしようとするならば、高分子分散剤の濃度が低く設定される。一方、粒径分布を非常に鋭くしようとするならば、ビニル単量体濃度を低く、また、比較的広い分布でもよい場合は、ビニル単量体濃度は高く設定される。

【0062】粒子の製造は親水性有機液体に、高分子分散安定剤を完全に溶解した後、一種または二種以上のビニル単量体、重合開始剤、その他必要ならば無機微粉末、界面活性剤、染料、顔料などを添加し、30~300rpmの通常の撹拌にて、好ましくはなるべく低速で、しかもバドル型よりもタービン型の撹拌翼を用いて、槽内の流れが均一になるような速度で撹拌しながら、用いた重合開始剤の重合速度に対応した温度にて加熱し重合が行なわれる。

【0063】なお、重合初期の温度が生成する粒子種に大きな影響を与えるため、単量体を添加した後に温度を重合温度まで上げ、重合開始剤を少量の溶媒に溶解して投入した方が望ましい。重合の際には窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性気体にて反応容器内の空気中の酸素を十分に追い出す必要がある。この酸素バージが不十分であると微粒子が発生し易い。

【0064】重合を高重合率域で行なうには5~40時間の重合時間が必要であるが、所望の粒子径、粒子径分布の状態で重合を停止させたり、また重合開始剤を順次添加したり、高圧下で反応を行なうことにより重合速度を速めることができる。重合終了後は、そのまま染色工程に用いてもよいし、沈降分離、遠心分離、デカンテーションなどの操作により不必要な微粒子、残存モノマー、高分子分散安定剤などを除いた後に、重合体スラリーとして回収して染色を行なってもよいが、分散安定剤を除去しない方が染色の安定性は高く、不要な凝集が抑制される。

【0065】本発明における染色は次のようなものである。即ち、樹脂粒子Aを溶解せしめない有機溶媒中に樹脂粒子Aを分散し、この前または後に前記溶媒中に染料を溶解させ、前記染料を樹脂粒子A中に浸透させて着色せしめた後、前記有機溶媒を除去して染色トナーを製造する方法において、前記染料の前記有機溶媒に対する液解

度 (D_1) 及び前記樹脂粒子Aの樹脂に対する前記染料の溶解度 (D_2) の関係が、 $(D_1)/(D_2) \leq 0.5$ となる染料を選択使用する。これにより、樹脂粒子Aの深部まで染料が浸透(拡散)したトナーを効率よく製造することができる。

【0066】この明細書における溶解度は25℃の温度で測定されたものと定義される。なお、染料の樹脂中への溶解度とは、染料の溶媒中への溶解度と全く同じ定義であり、樹脂中に染料が相溶状態で含有させることができる最大量を意味する。この溶解状態あるいは染料の析出状態の観察は顕微鏡を用いることにより容易に行なうことができる。樹脂に対する染料の溶解性を知るには、上記した直接観察による方法の代わりに間接的な観察方法によってもよい。この方法は樹脂と溶解度係数が近似する液体、即ち樹脂をよく溶解する溶媒を用い、この溶媒に対する染料の溶解度を樹脂に対する溶解度として定めてもよい。

【0067】着色に使用する染料としては、前述のように使用する有機溶媒への該染料の溶解度 (D_1) より樹脂粒子を構成する樹脂への該染料の比 (D_1) / (D_2) が0.5以下である必要がある。さらに (D_1) / (D_2) が0.2以下とすることが好ましい。染料としては、上記の溶解特性を満たせば特に制限はないが、カチオン染料、アニオン染料などの水溶性染料は環境変動が大きいおそれがあり、またトナーの電気抵抗が低くなり、転写率が低下するおそれがあるので、バット染料、分散染料、油溶性染料の使用が好ましく、特に油溶性染料が好ましい。また、所望の色調に応じて数種の染料が併用することもできる。

【0068】染着される染料と樹脂粒子との比率(重量)は、着色度に応じて任意に選択されるが、通常は樹脂粒子1重量部に対して、染料1〜50重量部の割合で用いるのが好ましい。また、例えば、染着溶媒にSP値の高いメタノール、エタノールなどのアルコール類を使用し、樹脂粒子としてSP値が9程度のスチレン-アクリル系樹脂を使用した場合、使用し得る染料としては、例えば、以下のような染料が挙げられる。

【0069】

- C.I. SOLVENT YELLOW(6,9,17,31,35,1,102,103,105)
- C.I. SOLVENT ORANGE(2,7,13,14,66)
- C.I. SOLVENT RED(5,16,17,18,19,22,23,143,145,146,149,150,151,157,158)
- C.I. SOLVENT VIOLET(31,32,33,37)
- C.I. SOLVENT BLUE(22,63,78,83~86,91,94,95,104)
- C.I. SOLVENT GREEN(24,25)
- C.I. SOLVENT BROWN(3,9)

【0070】市販染料では、例えば保土谷化学工業社製の愛染SOT染料Yellow-1, 3, 4, Orange-1, 2, 3, Scarlet-1, Red-1, 2, 3, Brown-2, Blue-1, 2, Viol

et-1, Green-1, 2, 3, Black-1, 4, 6, 8やBASF社製のsudan染料, Yellow-140, 150, Orange-220, Red-290, 380, 460, Blue-670や三菱化成社製のダイアレジン, Yellow-3G, F, H2G, HG, HC, HL, Orange-HS, G, Red-GG, S, HS, A, K, H5B, Violet-D, Blue-J, G, N, K, P, H3G, 4G, Green-C, Brown-Aやオリエント化学社製のオイルカラー, Yellow-3G, GG-S, #105, Orange-PS, PR, #201, Scarlet-#308, Red-5B, Brown-GR, #416, Green-BG, #502, Blue-BO S, HN, Black-HBB, #803, EE, EX, 住友化学工業社製のスミブラスト, ブルーGP, OR, レッドFB, 3B, イエローFL7G, GC, 日本化薬社製のカヤロン, ポリエステルブラックEX-SH3, カヤセットRed-BのブルーA-2Rなどを使用することができる。もちろん染料は樹脂粒子と染着時に使用する溶媒の組み合わせで適宜選択されるため、上記例に限られるものではない。

【0071】染料を樹脂粒子に染着させるために用いる有機溶媒としては、使用する樹脂粒子が溶解しないもの、あるいは若干の膨潤をきたすもの、具体的には溶解性パラメーター(SP値)の差が1.0以上、好ましくは2.0以上のものが使用される。例えば、スチレン-アクリル系樹脂粒子に対しては、SP値が高いメタノール、エタノール、n-プロパノールなどのアルコール系、あるいはSP値が低いn-ヘキサン、n-ヘプタンなどを使用する。SP値の差があまりに大きすぎると、樹脂粒子に対する濡れが悪くなり、樹脂粒子の良好な分散が得られないため、最適なSP値の差は2〜5が好ましい。

【0072】染料を溶解した有機溶媒中に樹脂粒子を分散させた後、液温度を樹脂粒子のガラス転移温度以下に保ち、攪拌することが好ましい。これにより、樹脂粒子の凝集を防ぎながら染着することが可能となる。攪拌の方法は市販されている攪拌機、例えばホモミキサー、マグネチックスタラーなどを用いて攪拌すればよい。また、分散重合などで重合終了時得られるスラリー、つまり有機溶媒中に重合樹脂粒子が分散している状態の分散液に、染料を直接添加して前記の条件にて加熱攪拌してもよい。加熱温度がガラス転移温度超過の場合は樹脂粒子同士の融着が生じてしまう。

【0073】染着後のスラリーを乾燥する方法としては、特に限定はされないが、汙過した後に減圧乾燥あるいは汙別しないで直接減圧乾燥すればよい。本発明において汉別した後に風乾または減圧乾燥して得られた着色粒子は、凝集は殆どなく、投入した樹脂粒子の粒度分布を殆ど損なわないで再現する。

【0074】次に、本発明の懸濁重合トナーについて説明する。懸濁重合に使用される重合性単量体はビニル基を有するモノマーであり、具体的には以下のようなモノマーが挙げられる。即ち、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ブチルスチレン、オクチルスチレンなどのスチレン及びその誘導体が挙げられ、なかでもスチレン単量体が最も好ましい。他のビニル系単量体として、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン系不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物類、ビニルナフタレンなどを挙げることができ、これらの単量体を単独あるいは混合して用いることができる。

【0075】単量体組成物中には、架橋重合体を生成させるために、次のような架橋剤を存在させて懸濁重合させてもよい。架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス(4-メタクリルロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリルオキシジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールメタンテトラアクリレート、ジブロムネオペンチルグリコールジメタクリレート、フ

タル酸ジアリルなどが挙げられる。

【0076】架橋剤の使用量が多過ぎると、トナーが熱で溶融しにくくなり、熱定着性、熱圧定着性が劣ることになる。また、架橋剤の使用量が少な過ぎると、トナーとして必要な耐ブロッキング性、耐久性などの性質が低下し、熱ロール定着において、トナーの一部が紙に完全に固着しないでロール表面に付着し、次の紙に転写するという、コールドオフセットが発生してしまう。従って、用いる架橋剤量は、重合性単量体100重量部に対して0.001~15重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

【0077】また、得られるトナーのオフセット防止のために、重合組成物に離型剤を含有させることができる。離型剤としては低分子量のポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが好ましい。この低分子量オレフィン重合体は、着色剤と共に重合性単量体中に分散させておくのが好ましい。なお、離型剤は重合性単量体100重量部に対して1~15重量部使用することが好ましい。離型剤の使用量が1重量部未満では、得られたトナーが十分な離型効果をもたず、ローラ上にオフセットしやすくなる。逆に使用量が15重量部を超えると、トナーから離型剤が摩擦帯電付与部材にスペントするようになるし、また、トナーの流動性が極めて悪くなる。

【0078】単量体に含有される着色剤としては、従来知られている染料及びカーボンブラック、カーボンブラックの表面を樹脂で被覆してなるグラフト化カーボンブラックのような顔料が使用可能である。その他の着色剤としては、ランアブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、レーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系染料、ジスアゾ系染料などの染顔料がある。なお、これらの着色剤は、重合性単量体100重量部に対して0.1~30重量部使用できる。

【0079】また、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩(フッ素変性4級アンモニウム塩を含む)、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89(以上、オリエント化学工業社製)、第四級ア

ンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ NEG VP2036、コピーチャージ NX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0080】分散安定剤としては次のものが使用可能である。即ち、ポリビニルアルコール、でん粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、タルク、粘土、珪藻土、金属酸化物粉末などが用いられる。これらは水に対して0.1~10重量%の範囲で用いるのが好ましい。

【0081】本発明において、重合開始剤は造粒後の単量体組成物を含む分散液中に添加してもよいが、個々の単量体組成物粒子に均一に重合開始剤を付与する点からは、造粒前の単量体組成物に含有させておくことが望ましい。このような重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス-(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メチキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスブチロニトリルなどのアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、イソプロピルパーオキシド、2, 4-ジクロリルベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシドなどの過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

【0082】次に、本発明の乳化重合トナーについて説明する。本乳化重合法では、無機分散剤または微粒子ポリマーの存在下で、水系媒体中にイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーをはじめとするトナー組成物を分散せしめ、アミン類により伸長反応あるいは架橋反応によりトナー粒子を形成させる。

【0083】イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)としては、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート(3)と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0084】ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。

【0085】ジオール(1-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。

【0086】3価以上のポリオール(1-2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；3価以上のフェノール類(トリスフェノールP A、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキシド付加物などが挙げられる。

【0087】ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。

【0088】ジカルボン酸(2-1)としては、アルケンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。

【0089】3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。

【0090】なお、ポリカルボン酸(2)としては、上

述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオール（1）と反応させてもよい。

【0091】ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1～1/1、好ましくは1.5/1～1/1、さらに好ましくは1.3/1～1.02/1である。

【0092】ポリイソシアネート（3）としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）；芳香脂肪族ジイソシアネート（ $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0093】ポリイソシアネート（3）の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステル（4）の水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1～1/1、好ましくは4/1～1.2/1、さらに好ましくは2.5/1～1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0094】末端にイソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のポリイソシアネート（3）構成成分の含有量は、通常0.5～40重量%、好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは2～20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

【0095】イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5～3個、さらに好ましくは、平均1.8～2.5個である。1分子あたり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0096】アミン類（B）としては、ジアミン（B1）、3価以上のポリアミン（B2）、アミノアルコール（B3）、アミノメルカプタン（B4）、アミノ酸（B5）、およびB1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）などが挙げられる。

【0097】ジアミン（B1）としては、芳香族ジアミ

ン（フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど）；脂環式ジアミン（4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど）；および脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）などが挙げられる。

【0098】3価以上のポリアミン（B2）としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが挙げられる。

【0099】アミノアルコール（B3）としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。

【0100】アミノメルカプタン（B4）としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。

【0101】アミノ酸（B5）としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。

【0102】B1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）としては、前記B1～B5のアミン類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。

【0103】これらアミン類（B）のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）などが挙げられる。

【0104】アミン類（B）の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類（B）中のアミノ基[NHx]の当量比[NCO]/[NHx]として、通常1/2～2/1、好ましくは1.5/1～1/1.5、さらに好ましくは1.2/1～1/1.2である。[NCO]/[NHx]が2を超え、1/2未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0105】本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル（i）中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常100/0～10/90であり、好ましくは80/20～20/80、さらに好ましくは、60/40～30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0106】本発明のウレア変性ポリエステル（i）は、ワンショット法などにより製造される。ウレア変性

ポリエステル(i)の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万~1000万、さらに好ましくは3万~100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル(ii)を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。(i)単独の場合は、数平均分子量は、通常2000~15000、好ましくは2000~10000、さらに好ましくは2000~8000である。20000を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0107】本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル(i)単独使用だけでなく、この(i)と共に、変性されていないポリエステル(ii)をトナーバインダー成分として含有させることもできる。(ii)を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。

【0108】(ii)としては、前記(i)のポリエステル成分と同様なポリオール(1)とポリカルボン酸(2)との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも(i)と同様である。また、(ii)は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。

【0109】(i)と(ii)は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i)のポリエステル成分と(ii)は類似の組成が好ましい。(ii)を含有させる場合の(i)と(ii)の重量比は、通常5/95~80/20、好ましくは5/95~30/70、さらに好ましくは5/95~25/75、特に好ましくは7/93~20/80である。(i)の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(ii)の酸価は5以上であることが好ましく、(ii)の酸価は通常1~30、好ましくは5~20である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。

【0110】トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー(A)からなる分散体を、アミン類(B)と反応させて形成しても良いし、あらかじめ製造したウレア変性ポリエステル(i)を用いても良い。水系媒体中でウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。

【0111】プレポリマー(A)と他のトナー組成物で

ある(以下トナー原料と呼ぶ)着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。

【0112】また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0113】分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2~20 μ mにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000~30000rpm、好ましくは5000~20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1~5分である。分散時の温度としては、通常、0~150℃(加圧下)、好ましくは40~98℃である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0114】ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)を含むトナー組成物100部に対する水系媒体の使用量は、通常50~2000重量部、好ましくは100~1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0115】トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ヒリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0116】また微粒子ポリマーも無機分散剤と同様な効果が確認された。例えばMMAポリマー微粒子（1及び3 μ m）、スチレン微粒子（0.5及び2 μ m）、スチレン-アクリロニトリル微粒子ポリマー（1 μ m）、PB-200H（花王製）、SGP（総研）、テクノポリマーSB（積水化成工業）、SGP-3G（総研）マイクロバル（積水ファインケミカル）などである。

【0117】また上記の無機分散剤、微粒子ポリマーとの併用して使用可能な分散剤としては、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレン/ニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレン/ニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0118】得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に短時間で蒸発除去する方法を採用することができる。なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの

酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および/または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0119】さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル（i）や（A）が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。

【0120】該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。

【0121】プレポリマー（A）100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。溶剤を使用した場合は、伸長および/または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。伸長および/または架橋反応時間は、プレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類（B）の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは40~98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0122】本発明のトナーは、磁性体を含有する型の磁性トナーであってもよい。磁性トナーとするには、単量体組成物に磁性粒子を添加すればよい。本発明に用いることができる磁性体には例えば、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末、もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物の粉末が挙げられる。磁性粒子としては、粒径が0.05~5 μ m、好ましくは0.1~1 μ mのものが用いられるが、小粒径トナーを生成する場合には、粒径0.8 μ m以下の磁性粒子を使用することが望ましい。この磁性粒子は、単量体組成物100重量部中に10~60重量部含有されていることが望ましい。

【0123】また、これら磁性粒子はシランカップリン

グ剤、チタンカップリング剤などの表面処理剤、あるいは適当な反応性の樹脂などで処理されていてもよい。この場合、磁性粒子の表面積あるいは表面に存在する水酸基の密度にもよるが、通常、磁性粒子100重量部に対して表面処理剤が5重量部以下、好ましくは0.1~3重量部の処理で、充分な重合性単量体への分散性が得られ、トナー物性に対しても悪影響を及ぼさない。

【0124】また、本発明に用いられるトナーの粒径は、平均短軸長さが3 μm ~9 μm 、より好ましくは4 μm ~7 μm であるものが望ましい。トナーの平均短軸長さが3 μm 以下では、長軸との良好な比率を得ることが困難であり画像不良を発生しやすい粒径1 μm 以下の微粉トナーの割合が大きくなってしまい、短軸長さが9 μm 以上では長軸長さは13.5 μm 以上にもなってしまい電子写真画像の高画質化の要求に対応するのが困難である。

【0125】また、本発明に用いられるトナーは、帯電量を適正な範囲にする必要がある。トナーの帯電量が大きすぎると、トナーと他部材間の静電的付着力が大きくなり、またトナー同士の静電反発力が大きくなるため、画像不良が発生しやすくなる。また、トナー帯電量が小さすぎると、トナーに作用する静電気力が小さくなり、トナーの現像及び転写ができなくなる。

【0126】また、本発明に用いられるトナーには、無機または有機微粒子の外添剤を添加するが、外添剤としては疎水化処理されたシリカ、チタン、アルミナの無機微粒子を少なくとも1種類以上含有したものが好ましく用いられる。また、外添剤の粒径としては、一次粒子径の平均値が5nm~100nm、好ましくは10nm~80nmが好ましく用いられる。外添剤の一次粒子径の平均値が5nm未満では、外添剤がトナー母粒子に埋没してしまうために外添剤の効果が無くなってしまう。また、外添剤の一次粒子径の平均値が100nmを超えると、外添剤がトナー母粒子から分離しやすくなり、分離した外添剤によって感光体等の画像形成装置の構成部材が損傷しやすい。

【0127】次に、本発明の画像形成装置に用いられる感光体について説明する。本発明に用いられる感光体は、導電性支持体の上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層が形成されたもの、更に電荷輸送層の上に保護層が形成されたもの等が使用される。導電性支持体および電荷発生層としては、公知のものならば如何なるものでも使用することができる。本発明の感光体の材料としては、セレン及びその合金、アモルファスシリコン等の無機感光体材料でも良いが、有機感光体材料が好適である。

【0128】有機感光体の電荷発生顔料としては、例えばX型の無金属フタロシアニン、 π 型の無金属フタロシアニン、 π 型の無金属フタロシアニン、 ϵ 型の銅フタロシアニン、 α 型チタニルフタロシアニン、 β 型チタニル

フタロシアニン等のフタロシアニン顔料やジスアゾ・トリスアゾ系顔料、アントラキノン系顔料、多環キノ系顔料、インジゴ顔料、ジフェニルメタン、トリメチルメタン系顔料、シアニン系顔料、キノリン系顔料、ベンゾフェノン、ナフトキノ系顔料、ペリレン顔料、フルオレノン系顔料、スクアリリウム系顔料、アズレニウム系顔料、ペリノン系顔料、キナクリドン系顔料、ナフトロシアニン系顔料、ホルフィリン系顔料が使用できる。前記有機アクセプタ性化合物と組み合わせて使用が可能なこれら電荷発生顔料の感光層全体に占める量は0.1~40wt%、好ましくは0.3~25重量%が適当である。

【0129】また、有機正孔輸送物質としては公知のものが利用でき、例えば分子中にトリフェニルアミン部位を有する化合物、ヒドラゾン系化合物、トリフェニルメタン系化合物、オキサジアゾール系化合物、カルバゾール系化合物、ピラゾリン系化合物、スチリル系化合物、ブタジエン系化合物、線状の主鎖がSiよりなるポリシラン系化合物、ポリビニルカルバゾール等高分子ドナー性化合物等が挙げられる。感光層全体に占める該正孔輸送物質の量は、10%以上、好ましくは20~60重量%が適当である。

【0130】また、感光層用結着剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂等の付加重合型樹脂、重付加型樹脂、重縮合型樹脂、並びにこれらの繰返し単位のうち2つ以上を含む共重合体樹脂、例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂を挙げることができる。これら結着剤の感光層全体に占める量は20~90%、好ましくは30~70重量%である。

【0131】また、帯電性を改良する目的で感光層と導電性基体の間に下引き層を設けることができる。これらの材料としては前記結着剤材料の他に、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリビニルピロリドン等公知のものが利用できる。

【0132】本発明で用いることができる導電性基体としては、公知のものが利用でき、アルミニウム、ニッケル、銅、ステンレス等の金属板、金属ドラムまたは金属箔、アルミニウム、酸化錫、ヨウ化銅の薄膜を塗布または貼付したプラスチックフィルムあるいはガラス等が挙げられる。

【0133】本発明の有機感光体をつくるには、前記電荷発生材料を有機溶媒中に溶解または、ボールミル、超音波等で分散して調整した電荷発生層形成液を浸漬法やブレード塗布、スプレー塗布等の公知の方法で基体上に塗布・乾燥し、その上に前記電荷輸送材料を前記の方法

で塗布・乾燥して形成すればよい。

【0134】次に、本発明に用いられるクリーニングローラについて説明する。本発明のクリーニングローラとしては、弾性体や弾性発砲体を用いることができる。弾性体の材料としては、シリコンゴム、ウレタンゴム等がある。クリーニングローラは、金属またはプラスチックローラの表面に、弾性体や弾性発砲体を形成することによって作製できる。また、弾性体や弾性発砲体上に別の材料で表面層を設けても良い。クリーニングローラは、Asker-C硬度(JIS K6301、スプリング 10 式硬さ試験C形)で20°以上、70°以下の硬さに形成されたものが好ましく用いられる。

【0135】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、*

スチレンモノマー	50重量部
n-ブチルメタクリレート	14.5重量部
1,3-ブタンジオールジメタクリレート	0.5重量部
t-ブチルアクリルアミドスルホン酸	3重量部
低分子量ポリエチレン	2重量部
(三井石油化学社製、三井ハイワックス210P)	
上記グラフトカーボンブラック	30重量部

上記の混合物をボールミルで10時間分散した。この分散液に2,2'-アゾビスイソブチロニトリルおよび亜硝酸ナトリウムをそれぞれ1重量部ずつ溶解させた後、ポリビニルアルコールの2%水溶液250重量部に加え、特殊機化社製TKホモミキサー4000rpm、10分間に攪拌し懸濁液を得た。

【0138】上記懸濁液をスリーワンモータ駆動攪拌翼、冷却器、ガス導入管、温度計を取り付けた500mlの四つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素気流下、室温で攪拌し、フラスコ内の酸素を窒素で置換した。その後、水平方向の200V電場中で、70℃の湯浴中で5〜8時間、約100rpmにて攪拌して重合を完了させ懸濁重合粒子を作成した。

【0139】この粒子100重量部を水/メタノール=1/1(重量比)の混合液に固形分30%になるよう分散し、荷電制御剤として $H_4N(CH_2)_5CH=C(C_2F_5)_2$ を3重量部添加し、攪拌後、真空乾燥し、平均短軸長さ6.7μm、平均長軸長さが8.2μmの重合トナーを得た。長軸、短軸長さは顕微鏡下の観察で 40 実測した。

【0140】上記トナー粒子と一次粒子径の平均値が14nmの疎水性シリカ(キャボット製TS-720)を、シリカの添加量がトナー量の1.2重量%となるように配合し、ヘンシェルミキサーによって攪拌混合処理してトナーを作製した。作製した実施例のトナーについて、以下に述べる方法で外添剤被覆率を測定した。電子顕微鏡用観察基板にトナーを付着させ、トナーの付着した観察基板を金でコーティングし、トナーの表面を電子*

*本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0136】(実施例1)まず、本実施例に使用した楕円形トナーについて説明する。スチレンモノマー40重量部にカーボンブラックMA100(三菱化成社製)20重量部と重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを0.5重量部加え、スリーワンモータ駆動攪拌翼、冷却器、ガス導入管、温度計を取り付けた500ml四つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素気流下、室温で30分間攪拌し、フラスコ内の酸素を窒素で置換した。その後、70℃の湯浴中で6時間60rpmにて攪拌し、グラフトカーボンブラックを得た。

【0137】次いで、

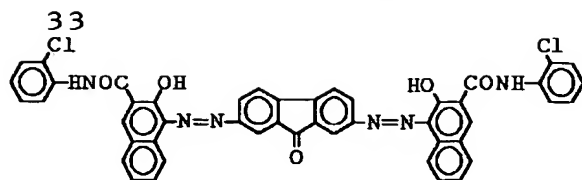
※顕微鏡(日立製作所製走査電子顕微鏡S-4500)で観察した。トナー表面を3万倍に拡大した画像をパーソナルコンピュータに取り込み、画像処理ソフト(Media Cybernetics製Image-Pro Plus)を用いて外添剤の面積を計測し、トナー表面画像の面積に対する外添剤面積の比を計算して外添剤被覆率を求めた。5個以上のトナーについて外添剤被覆率を測定し、その平均値を求めた結果、本実施例のトナーの外添剤被覆率は32.3%となった。

【0141】本実施例のトナーを、リコー製複写機Imagio MF3550(二成分現像方式のモノクロ複写機)用のキャリアと、トナー濃度が5重量%となるように混合して2成分現像剤を作製した。このトナーと上記キャリアを充分混ぜ合わせた後、トナー帯電量の平均値Qを細川ミクロン製のE-スパートアナライザーによって測定し、26μC/gを得た。

【0142】次に、本実施例に使用した感光体について説明する。下記構造式(1)のビスアゾ顔料0.4重量部をブチラル樹脂(エスレックBL-S 積水化学社製)の5重量%テトラヒドロフラン溶液4重量部、及びテトラヒドロフラン7.6重量部とともにボールミリングし、ミリング後テトラヒドロフランを加えて2重量%に希釈し、電荷発生層形成用塗液を調整した。この感光液を60φのアルミニウム製感光体ドラムに浸漬法で塗布・乾燥させて電荷発生層を形成した。

【0143】

【化1】

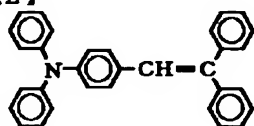


..... (1)

【0144】次に、下記構造式(1)の正孔輸送物質を6.0重量部と、感光体バインダー樹脂としてシクロヘキシリデンビスフェノールポリカーボネート(Zポリカ、帝人化成社製、TS2050)9.0重量部を、テトラヒドロフラン67重量部に溶解し、これを浸漬法で電荷発生層上に塗布・乾燥させて、膜厚が20 μ mの電荷輸送層を形成し、本実施例の有機感光体を作製した。

【0145】

【化2】



..... (2)

【0146】次に、本実施例で使用したクリーニングローラについて説明する。本実施例では、シリコンゴムを金属ローラ上に発砲シリコン層を形成し、その表面にシリコンゴム層を形成してクリーニングローラを作製した。

【0147】次に、遠心分離法を用いて、本実施例の球形トナーと感光体間の非静電的付着力を測定した。本実施例の感光体を形成したPETフィルムを直径7.8mmの円板状に切り出し、遠心分離に使用する試料基板上にプラスチック用接着剤を用いて貼り付けた。圧縮空気によって本実施例の未帯電トナーを飛散させて感光体上に付着させ、遠心分離法を用いて付着力を測定した。本実施例のトナーと感光体間の非静電的付着力の平均値Fneは5.34nNとなった。

【0148】なお、付着力測定に使用した装置及び測定条件は以下のとおりである。

遠心分離装置：日立工機製CP100 α (最高回転数：100000rpm、最大加速度：800000g)

ロータ：日立工機製アングルロータP100AT

画像処理装置：インタークエスト製Hyper700

試料基板と受け基板：直径8mm、厚み1.5mmの円板で、材料はアルミニウム。

スパーサ：外径8mm、内径5.2mm、厚み1mmでのリングで、材料はアルミニウム。

保持部材：直径13mm、長さ59mmの円筒で、材料はアルミニウム。

ロータの中心軸から試料基板のトナー付着面までの距離：64.5mm

設定回転数f：1000、1600、2200、2700、3200、5000、7100、8700、10000、15800、22400、31600、50000、70700、86600、100000(rpm)*50

*【0149】リコー製複写機Imagio MF3550を改造し、本実施例のクリーニングローラを用いた図5のようなクリーニング装置を設置し、本実施例の現像剤、感光体を使用して5万枚通紙による連続複写を実施した。なお、クリーニングローラと感光体間には電位差が500Vとなるように直流電圧を印加した。初期及び5万枚連続複写後に画像評価を実施し、同時にCCD顕微鏡カメラ(キーエンス社ハイパーマイクロスコープ)によってクリーニング後の感光体のトナー付着を観察した。初期及び5万枚連続複写後のクリーニング後の感光体上に残ったトナーは非常に少なく、画像不良は見られなかった。

【0150】(実施例2) 実施例1の重合トナーと一次粒子径の平均値が40nmの疎水性シリカ(日本エアロジル製RY-50)を、シリカの添加量がトナー量の2.2重量%となるように配合し、ヘンシェルミキサーによって攪拌混合処理してトナーを作製した。実施例1と同様にして外添剤被覆率を測定した結果、本実施例のトナーの外添剤被覆率は22.6%だった。実施例1と同様にして現像剤を作製してトナー帯電量を測定した結果、本実施例のトナーのQ/D2は-0.071(fC/ μ m²)だった。実施例1と同様にして、本実施例のトナーと実施例1の感光体間の非静電的付着力を測定した結果、Fneは4.96nNとなった。実施例1と同様にして、本実施例の現像剤及び実施例1の感光体を使用して連続複写を実施した結果、クリーニング後の感光体上に残ったトナーは少なく、画像不良は見られなかった。

【0151】(実施例3) 実施例1の重合トナーと一次粒子径の平均値が15nmの疎水性酸化チタン(テイカ製MT150A)を、酸化チタンの添加量がトナー量の1.0重量%となるように配合し、ヘンシェルミキサーによって攪拌混合処理してトナーを作製した。実施例1と同様にして外添剤被覆率を測定した結果、本実施例のトナーの外添剤被覆率は27.1%となった。実施例1と同様にして現像剤を作製してトナー帯電量を測定し22.7 μ C/gを得た。実施例1と同様にして、本実施例のトナーと実施例1の感光体間の非静電的付着力を測定した結果、Fne/Dは4.78nN/ μ m)となった。実施例1と同様にして、本実施例の現像剤及び実施例1の感光体を使用して連続複写を実施した結果、クリーニング後の感光体上に残ったトナーは非常に少なく、画像不良は見られなかった。

【0152】(実施例4) 実施例1における重合工程において、特殊機化社製TKホモミキサーの回転数を80

00rpmとし、平均短軸長さ4.8 μ m、平均長軸長さ7.2 μ mの重合トナーを得た。本実施例の重合トナーと実施例1の疎水性シリカを、シリカの添加量がトナー量の4重量%となるように配合し、ヘンシェルミキサーによって攪拌混合処理してトナーを作製した。実施例1と同様にして外添剤被覆率を測定した結果、本実施例のトナーの外添剤被覆率は29.7%となった。実施例1と同様にして現像剤を作製してトナー帯電量を測定した結果、21.4 μ C/gとなった。実施例1と同様にして、本実施例のトナーと実施例1の感光体間の非静電的付着力を測定した結果、Fne/Dは4.93nNとなった。実施例1と同様にして、本実施例の現像剤及び実施例1の感光体を使用して連続複写を実施した結果、クリーニング後の感光体上に残ったトナーは少なく、画像不良は見られなかった。

【0153】(実施例5) 実施例1における重合工程において、特殊機化社製TKホモミキサーの回転数を2000rpmとし、平均短軸長さ8.5 μ m、平均長軸長さ12.1 μ mの重合トナーを得た。本実施例の重合トナーと実施例1の疎水性シリカを、シリカの添加量がトナー量の3.0重量%となるように配合し、ヘンシェルミキサーによって攪拌混合処理してトナーを作製した。実施例1と同様にして外添剤被覆率を測定した結果、本実施例のトナーの外添剤被覆率は35.6%となった。実施例1と同様にして現像剤を作製してトナー帯電量を測定した結果、30.2 μ C/gとなった。実施例1と同様にして、本実施例のトナーと実施例1の感光体間の非静電的付着力を測定した結果、Fneは5.98nNとなった。実施例1と同様にして、本実施例の現像剤及び実施例1の感光体を使用して連続複写を実施した結果、クリーニング後の感光体上に残ったトナーは非常に少なく、画像不良は見られなかった。

【0154】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1の発明によれば、少なくとも、像担持体に静電潜像を形成する手段と、像担持体上にトナー画像を形成する現像手段と、像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体、または記録材上に転写する手段を有する画像形成装置に使用するトナーにおいて、トナーが一本の長軸aと二本の短軸b、cを備える楕円体であることを特徴とするトナーにより、楕円体トナーのクリーニング性は良好で、感光体との非静電付着強度も、平均短軸長さをもつ球形重合トナーに比較して小さく、楕円体トナーを用いることにより転写、クリーニングのプロセスにおいて画像不良を生じないトナーを提供することが可能となる。

【0155】請求項2の発明によれば、請求項1における楕円体トナーにおいて、2つの短軸b、cが等しく、長軸aに垂直な断面の形状が円形である事を特徴とするトナーにより、高解像、高濃度の画像が得られ、転写、クリーニングのプロセスにおいて画像不良を生じないと

な一を提供することが可能となる。

【0156】請求項3の発明によれば、請求項1又は2に記載の楕円体トナーの長軸aの両端付近に荷電制御剤を多く配備し、楕円体トナーに電氣的極性を強く付与したことを特徴とするトナーにより、電氣的極性が強化され、高画像濃度が得られ、クリーニングのプロセスにおいても画像不良を生じないトナーと画像形成装置を提供することが可能となる。

【0157】請求項4の発明によれば、請求項1から3のいずれか1項に記載のトナーが、一次粒子径の平均値が5nm~100nmである微粒子から成る外添剤によって外添処理を施されることを特徴とするトナーにより、外添剤がトナー母体に埋没することなく、外添剤過多による被害を生ずることなく良好な画像が得られ、クリーニングにおいても画像不良を生じないトナーを提供することが可能となる。

【0158】請求項5の発明によれば、請求項4の外添剤が、疎水化処理されたシリカ、チタン、アルミナ粉末のいずれかを少なくとも1種類を含有することを特徴とするトナーにより、外添剤の効果が発揮され、良好な画像が得られ、クリーニングにおいても画像不良を生じないトナーを提供することが可能となる。

【0159】請求項6の発明によれば、前記楕円体トナーを重合法により作製したことを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載のトナーにより、粒経、粒形、特性の調整が容易で上記の目的に適ったトナーを提供することが可能となる。

【0160】請求項7の発明によれば、請求項1から3のいずれか1項に記載の楕円体トナーの短軸が3 μ m~9 μ mとなるように調整したことを特徴とする請求項1から3項と6項のいずれか1項に記載のトナーにより、3 μ m以下で発生し易い微分トナー等による画像不良を防止し、9 μ m以上の大形粒子による画像劣化を防止することが可能になる。

【0161】請求項8の発明によれば、請求項1から3項と6項、7項のいずれか1項に記載の楕円体トナーの長軸が、請求項7に記載された短軸の1~1.5倍となるように調整したことを特徴とするトナーにより、楕円体の効果が発揮され、転写、クリーニングのプロセスにおいて画像不良を生じないトナーを提供することが可能となる。

【0162】請求項9の発明によれば、請求項1から3項と6項から8項のいずれか1項に記載のトナーが帯電された時、誘電分極によりqなる電荷を持ち長軸aの長さdとで構成される電気双極子モーメントpを持った有限粒子として現像、転写時に配備される電界中を運動させることを特徴とする画像形成装置により、トナーを長軸方向を電場の方向と平行に整列できるため、粒子間のクーロン反発力が少なく積層でき、積層されたトナー粒子は長軸方向に色材成分が多く含有されるため、少ない

トナー量で十分な画像濃度を得ることが可能となる。

【0163】請求項10の発明によれば、像担持体として、導電性支持体上に少なくとも有機材料の電荷発生層、電荷輸送層が形成され、あるいはさらに表面保護層が形成された有機感光体を用いる画像形成装置において、請求項1から8のいずれか1項に記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成装置により、楕円体トナーを用いることにより高画像濃度、高画質の画像が得られ、転写、クリーニングのプロセスにおいて画像不良を生じない画像形成装置を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る粉体付着力測定装置における測定セルの説明図である。

【図2】本発明に係る粉体付着力測定装置の遠心分離装置の一部断面側面図である。

【図3】本発明の楕円体トナーの電場中での各方向の力学関係を示す説明図である。

【図4】本発明の楕円体トナーの回転楕円体の場合の力学関係を示す説明図である。

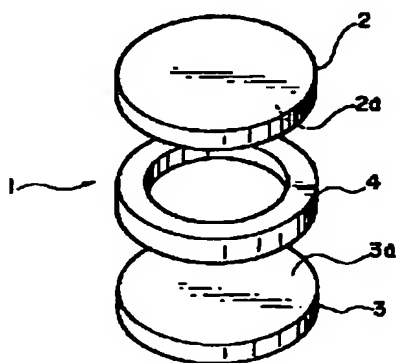
【図5】本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

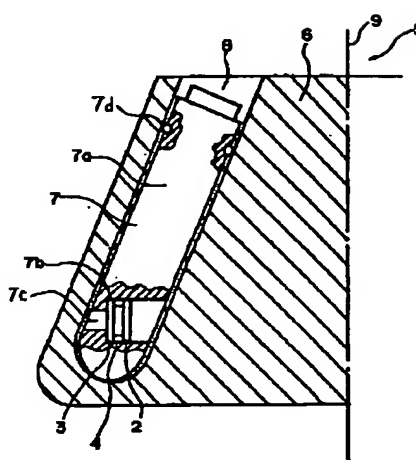
- 1 測定セル
- 2 試料基板
- 2a 試料面
- 3 受け基板
- 3a 付着面
- 4 スペーサ
- 5 遠心分離装置

- 6 ロータ
- 7 保持部材
- 7a 棒状部
- 7b セル保持部
- 7c 穴部
- 7d 設置固定部
- 8 試料設置部
- 9 回転中心軸
- 21 感光体ドラム
- 22 帯電ローラ
- 23 露光
- 24 現像装置
- 25 スクリュー
- 26 現像スリーブ
- 27 ドクターブレード
- 28 転写装置
- 29 転写ベルト
- 30 バイアスローラ
- 31 分離爪
- 32 定着装置
- 33 定着ローラ
- 34 加圧ローラ
- 35 定着ヒータ
- 36 クリーニング装置
- 37 クリーニングローラ
- 38 ブレード
- 39 トナー回収装置
- 40 電源装置
- 41 除電ランプ

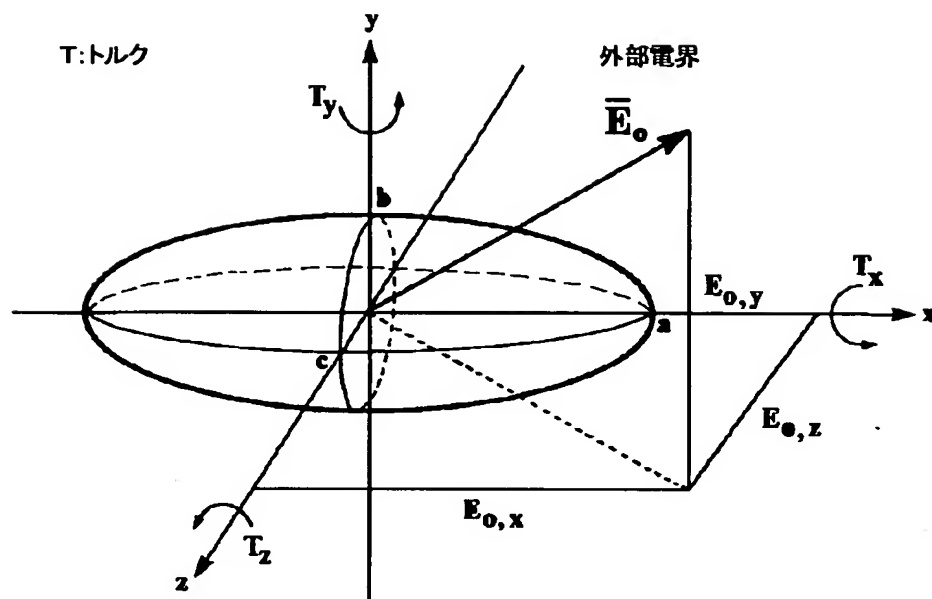
【図1】



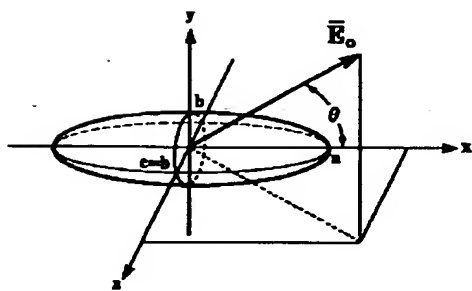
【図2】



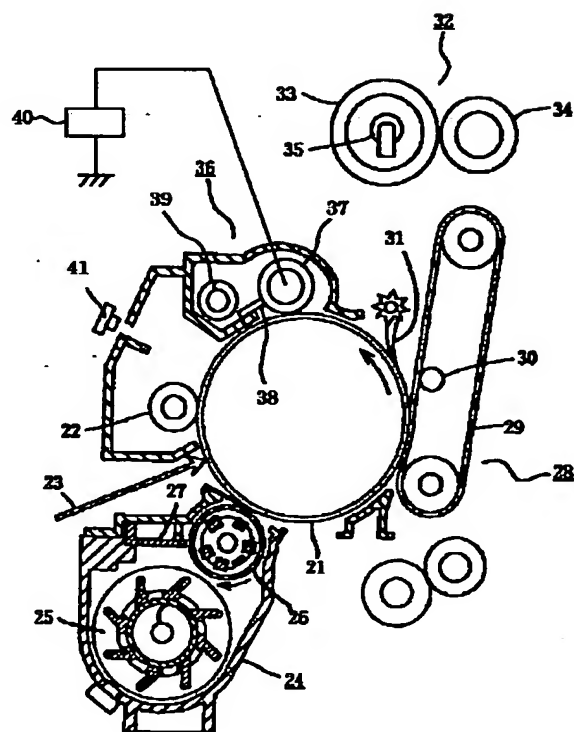
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード(参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 5 1
9/097			3 8 4